

# ULTRAFINE FIBRILLATED CELLULOSE AND ITS PRODUCTION, PRODUCTION OF COATED PAPER USING THE ULTRAFINE FIBRILLATED CELLULOSE AND PRODUCTION OF DYED PAPER

Patent number: JP8284090

Publication date: 1996-10-29

Inventor: MATSUDA YUJI; HIROSE MARIKO; UENO KATSUHIKO

Applicant: TOKUSHU PAPER MFG CO LTD

Classification:

- international: D21D1/30; D21H21/28

- european:

Application number: JP19950082197 19950407

Priority number(s):

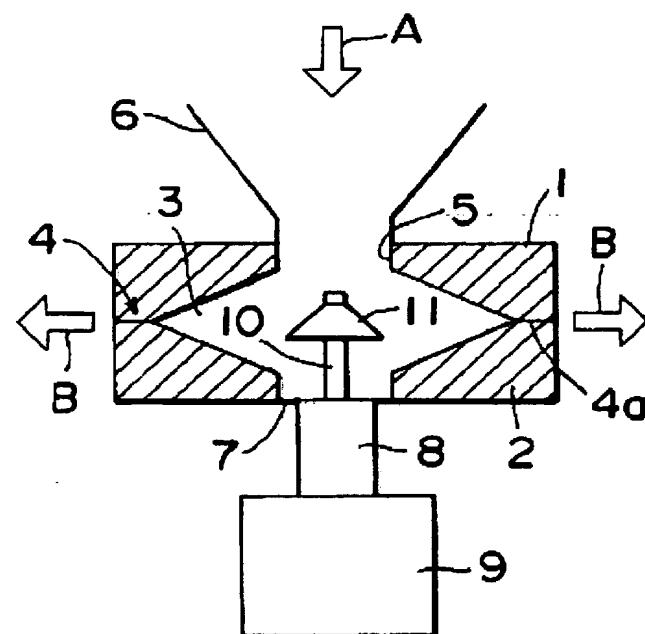
Also published as:

US6214163 (B1)

## Abstract of JP8284090

**PURPOSE:** To produce coated paper or a dyed paper by further refining fine fibrillated cellulose obtained by refining cellulosic fibers to a prescribed degree to obtain ultrafine fibrillated cellulose, and utilizing resultant ultrafine fibrillated cellulose.

**CONSTITUTION:** To obtain ultrafine fibrillated cellulose having 0.05-0.1mm number fiber length of  $\geq 95\%$  of integrated number to total number of the fiber and  $\geq 50$  aspect ratio of the fiber, preliminary beaten pulp slurry is refined by using a pulpstone plate-rubbing device wherein plural pupstones are placed in rubbing positions and fine fibrillated cellulose is obtained and the cellulose is further ultra-refined by using a high-pressure homogenizer. Coated paper obtained by using a coating material added with the ultrafine fibrillated cellulose has bulky feeling and excellent printing property.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPS),

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-284090

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 D 21 D 1/30  
 D 21 H 21/28

識別記号 庁内整理番号  
 D 21 D 1/30  
 D 21 H 3/82

F I  
 D 21 D 1/30  
 D 21 H 3/82

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全11頁)

(21)出願番号

特願平7-82197

(22)出願日

平成7年(1995)4月7日

(71)出願人 000225049

特種製紙株式会社

静岡県駿東郡長泉町本宿501番地

(72)発明者 松田 裕司

静岡県駿東郡長泉町本宿501番地 特種製紙株式会社内

(72)発明者 広瀬 真理子

静岡県駿東郡長泉町本宿501番地 特種製紙株式会社内

(72)発明者 上野 勝彦

静岡県駿東郡長泉町本宿501番地 特種製紙株式会社内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

(54)【発明の名称】 超微細フィブリル化セルロース及びその製造方法並びに超微細フィブリル化セルロースを用いた塗工紙の製造方法及び染色紙の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】セルロース繊維を微細化した超微細フィブリル化セルロースをさらに所定の程度まで微細化した超微細フィブリル化セルロース及びその製造方法、さらにはこの超微細フィブリル化セルロースの性質を利用した塗工紙あるいは染色紙の製造方法を提供する。

【構成】数平均繊維長が0.05~0.1mm、保水値が350%以上、繊維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下、繊維の軸比が50以上である超微細フィブリル化セルロースを得るため、予め叩解処理したバルブスラリーを砥粒板を複数枚擦り合わせ配置した砥粒板擦り合せ装置を用いて微細化して超微細フィブリル化セルロースとし、これをさらに高圧ホモジナイザーを用いて超微細化処理する。この超微細フィブリル化セルロースを添加した塗料を用いて製造した塗工紙は、バルキーな感じで印刷適性も良好となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均纖維長が0.05~0.1mm、保水値が35.0%以上、纖維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、纖維の軸比が5.0以上であることを特徴とする超微細フィブリル化セルロース。

【請求項2】 粒度が16~120番の砥粒からなる砥粒板を複数枚擦り合わせ配置した砥粒板擦り合せ装置の擦り合せ部に、予め叩解処理したバルブスラリーを通過させてバルブを微細化することにより微細フィブリル化セルロースとし、得られた微細フィブリル化セルロースを高圧ホモジナイザーを用いてさらに超微細化することにより、数平均纖維長が0.05~0.1mm、保水値が35.0%以上、纖維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、纖維の軸比が5.0以上である超微細フィブリル化セルロースを得ることを特徴とする超微細フィブリル化セルロースの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の超微細フィブリル化セルロースを添加した塗料を原紙の少なくとも片面に塗工することを特徴とする塗工紙の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の超微細フィブリル化セルロースに染顔料を担持せしめた染顔料キャリヤーを、製紙用バルブを主材として調成した紙料に添加して抄紙することを特徴とする染色紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セルロース纖維を微細化して得られる微細フィブリル化セルロースをさらに所定の程度まで微細化した超微細フィブリル化セルロース及びその製造方法に関するものである。さらに本発明は、この超微細フィブリル化セルロースの特異な性質を利用した塗工紙の製造方法及び染色紙の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 木材バルブ等のセルロース纖維を微細化すると、細胞膜を形成している構成単位であるフィブリルへの分割が進むため、纖維形態を保持した状態で枝分かれしながら微細化が進行し、微細フィブリル化セルロースが得られる。このような微細フィブリル化セルロースを製紙用バルブに添加して紙を抄造すると、数々のおもしろい特性を有する紙が得られることが知られている。例えば、微細フィブリル化セルロースを紙料に添加すると引張り強さや破裂強さなどの強度を増加させる効果や透気度を上昇させる効果が得られる。さらにその微細構造によって、塗料を保持する能力もあり、染料の吸着性も良くなる。

【0003】 微細フィブリル化セルロースは、製紙用バルブ等のセルロース纖維に強力な機械的せん断力を与えることにより得られることは従来から知られており、そ

の製造方法も数多く提案されている。例えば特公昭60-19921号では、纖維状セルロースの懸濁液を小径のオリフィスを通過させて、その懸濁液に少なくとも3000psiの圧力差で高速度を与え、次にこれを衝突させて急速に減速させることにより切断作用を行わせる工程と、この工程を繰返して前記セルロース懸濁液が実質的に安定な懸濁液となるようにする工程とからなる微小纖維状セルロースの製造方法を提案している。

【0004】 特開平4-82907号では、乾燥状態で天然セルロース纖維の短纖維を解碎させることによりフィブリル化天然セルロースを製造する方法を提案している。さらに特開平06-10286号では、ガラス、アルミナ、ジルコニア、ジルコン、スチール、チタニア等の材質のビーズまたはボールを粉碎媒体として用いた振動ミル粉碎装置によって、纖維状セルロースの懸濁液に湿式粉碎処理を施す微細纖維状セルロースの製造方法が開示されている。

【0005】 前記の特公昭60-19921号で提案されている方法においては、バルブのような纖維状物質の懸濁液を高圧で小径オリフィスに通過させる必要があり、固形分濃度が1重量%より高い懸濁液を小径オリフィスに通過させるとオリフィスに詰まりが発生する傾向があるため、処理する懸濁液の固形分濃度は1重量%以下の低濃度としなければならず、処理効率の点で問題がある。また処理後の固形分濃度の低い懸濁液を濃縮して高濃度の微細フィブリル化セルロースを得るために、濃縮作業に大きな労力が必要となる。このような処理効率および作業効率の悪さは、すべて製造される微細フィブリル化セルロースのコストに反映するため、かような方法で製造されるコスト高の微細フィブリル化セルロースは、紙のように安く大量に生産される製品には利用できないという問題点があった。

【0006】 また前記の特開平4-82907号で提案されている乾燥状態での微細化方法は、湿式で微細化するのと異なりセルロース纖維のフィブリル化が余り起らないため、保水力の小さいフレーク状の微細化セルロースしか得られないという問題点があった。

【0007】 さらに特開平06-10286号で提案されている振動ミル粉碎装置を用いる湿式粉碎処理方法においては、針葉樹材や非木材纖維のような長纖維を微細化する場合には非常に長時間の処理が必要とされ、広葉樹材のような短纖維の場合にも、調製された微細フィブリル化セルロースが粘着性を有するため、粉碎媒体であるビーズやボールからの分離が困難となり、処理効率の点で問題があった。

【0008】 このような問題点を解決した微細フィブリル化セルロースの製造方法が、本願と同一出願人により特願平6-102755号で提案されている。この方法は、粒度が16~120番の砥粒からなる砥粒板を複数枚擦り合わせ配置した砥粒板擦り合せ装置を使用し、こ

の装置の擦り合せ部に、予め叩解処理したバルブスラリーを通過させてバルブを微細化することにより、繊維の数平均繊維長が0.05~0.3mm、保水値が250%以上、全本数に対する積算本数の95%以上が0.5mm以下の中細フィブリル化セルロースを得ることを特徴としている。この方法によれば、砥粒板擦り合せ装置に供給するバルブスラリーは予備叩解がされているため固形分濃度を5~6重量%程度の比較的高い濃度としても、効率的な微細化処理が行えるという利点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記したような各種の製造方法と共に、微細フィブリル化セルロースの用途開発も種々なされている。特開平4-194097号には微細フィブリル化セルロースをサイズプレス用の塗料等に添加し、これを紙の少なくとも片面に塗布した塗工紙が提案されている。しかし、本発明者らが澱粉などで構成される塗料に微細フィブリル化セルロースを添加して、これを紙に塗布して塗工紙を製造したところ、塗料が増粘してしまったり、微細フィブリル化セルロースがある程度凝集し、均一に塗工できなかったり、また異物感があり、塗工スジやキズの原因になったり、さらには塗工紙の印刷適性が悪くなるなどの問題点があることがわかった。本発明者らはその原因を鋭意検討した結果、微細フィブリル化セルロースの繊維長分布が不適当で、保水値が小さすぎることにその原因があることを発見した。

【0010】また本願と同一出願人は特願平6-118833号において、微細フィブリル化セルロースに染顔料を担持せしめた染顔料キャリヤーを、製紙用バルブを主材として調成した紙料に添加して抄紙する染色紙の製造方法を提案した。この方法においても一定の大きさ以上の微細フィブリル化セルロースが含まれていると均一に染色できず、非常に細かいムラ染めの状態になることがわかった。

【0011】そこで本発明は、特に塗工紙の製造に用いられる塗料に添加するのに適し、さらには染色紙の製造に用いられる染顔料キャリヤーとして適した微細フィブリル化セルロースを提供することを目的としてなされたものである。さらに本発明は、上記の用途に適した微細フィブリル化セルロースを効率よく製造することができる方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために種々検討を進めた結果、微細フィブリル化セルロースをさらに所定の程度まで微細化したもの（本明細書においてはこれを“超微細フィブリル化セルロース”と呼ぶ）が、塗工紙製造用の塗料に添加したり、染色紙製造用の染顔料キャリヤーに使用するのに適していることを見出し、本発明を完成させたものであ

る。

【0013】すなわち本発明の超微細フィブリル化セルロースは、数平均繊維長が0.05~0.1mm、保水値が350%以上、繊維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、繊維の軸比が50以上であることを特徴とするものである。

【0014】上記の超微細フィブリル化セルロースは、基本的には、前述の特願平6-102755号で提案した砥粒板擦り合せ装置を用いる方法により得られた微細フィブリル化セルロースを、高圧ホモジナイザーを用いてさらに超微細化することによって製造することができる。

【0015】すなわち本発明の超微細フィブリル化セルロースの製造方法は、粒度が16~120番の砥粒からなる砥粒板を複数枚擦り合わせ配置した砥粒板擦り合せ装置の擦り合せ部に、予め叩解処理したバルブスラリーを通過させてバルブを微細化することにより微細フィブリル化セルロースとし、得られた微細フィブリル化セルロースを高圧ホモジナイザーを用いてさらに超微細化処理することにより、数平均繊維長が0.05~0.1mm、保水値が350%以上、繊維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、繊維の軸比が50以上である超微細フィブリル化セルロースを得ることを特徴とするものである。

【0016】本発明の超微細フィブリル化セルロースは、特に塗工紙製造用の塗料に添加したり、染色紙製造用の染顔料キャリヤーに使用するのに適した性質を有しており、この性質を利用することによって、従来の微細フィブリル化セルロースを用いた場合に比べて優れた印刷適性を備えた塗工紙やムラ染めのない染色紙を製造することができる。

【0017】すなわち超微細フィブリル化セルロースの性質を利用した本発明の塗工紙の製造方法は、超微細フィブリル化セルロースを添加した塗料を原紙の少なくとも片面に塗工することを特徴とするものである。さらに、超微細フィブリル化セルロースの性質を利用した本発明の染色紙の製造方法は、超微細フィブリル化セルロースに染顔料を担持せしめた染顔料キャリヤーを、製紙用バルブを主材として調成した紙料に添加して抄紙することを特徴とするものである。

【0018】従来から微細フィブリル化セルロースの製造方法やその応用面についての提案は数多くなされているが、本発明におけるような所定の程度までさらに微細化した超微細フィブリル化セルロースに関しての記載や、その具体的な製造方法、さらには用途に関しての提案はこれまでなされていなかったものである。

【0019】以下に本発明の超微細フィブリル化セルロースの製造方法を詳細に説明する。前述したように、砥粒板擦り合せ装置を用いて微細フィブリル化セルロースを製造する工程は、特願平6-102755号の微細フ

フィブリル化セルロースの製造方法と同じである。砥粒版擦り合せ装置を用いても、予め叩解処理を施していない長纖維のバルブスラリーを砥粒板擦り合せ装置に導入して微細化処理を行なった場合には、纖維の水保持性が悪いため、砥粒板の擦り合わせ部で脱水が最初に起こり、排出される微細化物は、導入されたバルブスラリーの濃度より非常に薄くなってしまい、処理効率が悪くなる。しかしバルブスラリーに予め叩解処理を施した後に、砥粒板擦り合せ装置に導入して微細化処理を施すと、バルブスラリーの固形分濃度を高い状態に維持しながら微細化処理を行なうことができるとともに、保水値が高くしかも纖維長分布の均一な微細フィブリル化セルロースが能率的に比較的短時間で得られる。

【0020】予備叩解処理における叩解の程度は、原料として用いるバルブの種類によって2種類の叩解の程度に分類できる。1つは、数平均纖維長が0.8mm以上の長纖維のバルブであり、この場合にはフリーネスを400m1CSF以下になるように予備叩解した後、砥粒板擦り合せ装置へ導入する。このようなバルブとしては、国産のエゾマツ、トドマツ、アカマツ、カラマツ等、外国産のブラックスブルース、ホワイトスブルース、ダグラスファー、ウェスターんヘムロック、サウザンバイン、ジャックバイン等に代表される針葉樹材から機械的方法や化学的方法で纖維を抽出したものが含まれる。これ以外に、非木材纖維から抽出したバルブも含まれる。非木材纖維としては、コットンバルブ、麻、パガス、ケナフ、エスピルト、楮、三桿、雁皮等が代表的なものである。また、レーヨン、テンセル、ボリノジック纖維などの再生セルロースも非木材纖維に含まれる。

【0021】もう1つは、数平均纖維長が0.8mm未満である短纖維のバルブであり、この場合にはフリーネスを600m1CSF以下になるように予備叩解する。このようなバルブとしては、国産のドノノキ、シナノキ、セン、ボプラ、カバ等、外国産のアスペン、コットンウッド、ブラックウイロー、イエローポプラ、イエローバーチ、ユーカリ等に代表される広葉樹材から機械的方法や化学的方法で纖維を抽出したものが含まれる。その他、非木材纖維の一部、再生セルロースで機械的方法で纖維長を短くしたものが含まれる。

【0022】本発明の超微細フィブリル化セルロースの製造に際して原料として使用できるバルブは、その製造方法に制限はなく、あらゆる方法で得られたバルブが使用できる。機械的方法で得られたバルブとしては、G P、PGW、RGP、TMP、CTMP、SCP、CGP等、化学的方法で得られたバルブとしてはKP、SP等が使用できる。また、アントラキノン蒸解やアルカベール法、爆碎法、バイオメカニカルバルブ化法、オルガノソルブバルブ化法、ハイドロトロピックバルブ化法などの特殊なバルブ化法によって得られるバルブも使用できる。

【0023】前処理としての予備叩解を行なうに際しては、製紙用で従来から慣用されている一般的な叩解機が使用でき、例えば、ピーター、ジョルダン、コニカルリファイナー、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー等のいずれの叩解機も使用できる。

【0024】上記したごときバルブ叩解機の処理効率は非常に高いため、かような叩解機を使用する予備叩解処理においてはフリーネスをできるだけ小さくしておくことが好ましく、長纖維バルブ、短纖維バルブいずれの場合もフリーネスを300m1CSF以下にしておくことが好ましい。

【0025】本発明の微細フィブリル化セルロース製造工程で使用する砥粒板擦り合せ装置の一例を模式的に図1および図2に示す。図示の装置は、上方の固定砥粒板1と下方の回転砥粒板2とを擦り合せ配置して構成されており、2枚の砥粒板の対向する内面はその中心に向けてテーパー状に切欠されて摩碎室3となる空間を形成し、2枚の砥粒板の外周縁近傍のフラット面4aは互いに接触して擦り合せ部4を形成する。固定砥粒板1の中央開孔5の上方にはホッパー6が設置され、ホッパー6底部は摩碎室3と連通している。回転砥粒板2の中央開孔は封止板7で塞がれており、回転砥粒板2はその下面から下方に伸びるシャフト8を介して駆動モーター9により回転される。回転砥粒板2の封止板7から上方に伸びる支持棒10により、傘状の整流板11が摩碎室3のほぼ中央に配置されている。

【0026】図3は固定砥粒板1を内面側からみた図であり、摩碎室3を形成するテーパー面には中央開孔5からほぼ放射方向に送り溝12が形成され、擦り合せ部となる外周縁近傍のフラット面4aには送り溝12は形成されていない。なお、送り溝の形態や本数は必ずしも図示のものに限定されない。

【0027】この装置による微細化処理は以下のようにして行なわれる。予め叩解処理を施したバルブスラリーをホッパー6へ供給すると(図2の矢印A)、このバルブスラリーは流下して整流板11により放射方向へ分散されて摩碎室3内に均一に供給される。摩碎室3内のバルブスラリーは、回転砥粒板2の回転による遠心力と摩碎室3内面の送り溝12の作用によって砥粒板1、2の擦り合せ部4へ送られ、ここで上下の砥粒板の擦り合せ作用によってバルブの微細化がなされる。かくして生成された微細フィブリル化セルロースのスラリーは砥粒板1、2の外周縁から遠心力により流出する(図2の矢印B)。流出する微細フィブリル化セルロースのスラリーはホッパー6へ再循環し、所望の微細フィブリル化セルロースが得られるまで微細化処理を施すことができる。

【0028】砥粒板擦り合せ装置の砥粒板は、研磨材の粒子である砥粒を結合材で固めて成形したものであり、砥粒の材質としては従来から慣用されているもの、例え

ばダイヤモンド、コランダム、エメリー等の天然品や、合成ダイヤ、立方晶窒化ホウ素、アルミナ、炭化ケイ素、炭化ホウ素等の人造品が使用できる。砥粒の材質として多孔性のセラミックスを使用する場合には、微細化されたセルロースがセラミックスの細孔内部に進入し、細菌が発生する可能性があるため、セラミックスの細孔を合成樹脂等で予め埋めておくことが望ましい。

【0029】特に本発明で用いる砥粒板擦り合せ装置の砥粒板としては、砥粒の粒度がJIS R 6001に規定されている粒度で16番～120番のものを使用することが必要である。本発明者らは、バルブスラリーの微細化効果について粒度が5番から240番までの砥粒を順次検討した結果、粒度が16番より粗い砥粒の場合は、微細化処理を長時間施しても所望の微細化、均一化が進行せず、一方、粒度が120番より細かい砥粒の場合には、砥粒板の擦り合せ部で詰まりが発生しやすくなり微細化されたバルブスラリーの排出が困難になることが判明した。従って、砥粒の粒度は16番～120番、好ましくは24番～80番とする。

【0030】砥粒板の擦り合せによるバルブの微細化が効率的であるのは、砥粒板を構成する細かい砥粒によって、砥粒板擦り合せ面にミクロな突出部が形成され非常に凸凹であることが大きく関係している。かような砥粒の突出部でバルブ纖維が強力なせん断力を受けることによって微細化が進行するのであるが、突出部が砥粒板擦り合せ面のいたるところで存在するため、バルブ纖維の細胞壁を1本1本のフィブリルに効率的に分割されることになる。このようなバルブ纖維の微細化機構であるから、砥粒板が擦り合せ配置された装置であればどんな構造のものでも使用でき、必ずしも図示したような装置に限定されない。さらに砥粒板擦り合せ部にバルブスラリーを供給する方式としても、図示したような構造以外にも、遠心力、重力、圧送ポンプ等による種々の方式を採用することができる。また砥粒板は2枚だけでなく3枚以上の砥粒板を擦り合せ配置した装置でも使用できる。

【0031】本発明の微細フィブリル化セルロース製造工程においては、砥粒板擦り合せ装置に供給するバルブスラリーの固形分濃度も微細化効率に影響する。固形分濃度が高過ぎると砥粒板擦り合せ装置の運転負荷がかかり過ぎ、砥粒板擦り合せ部をバルブが通過しにくくなり、最終的には擦り合せ部で発生する熱によってバルブが焦げてしまう現象も生じるため好ましくない。本発明によれば、砥粒板擦り合せ装置に供給するバルブスラリーは予め叩解処理を施してあるため、バルブスラリーの固形分濃度を6重量%程度としても擦り合せ部の通過は支障なくななるが、4重量%前後の固形分濃度が最適である。バルブスラリーを小径オリフィスに通過させる従来の高圧ホモジナイザーを利用した微細フィブリル化セルロースの製造方法においては、小径オリフィスを詰まらせないで通過させ得るバルブスラリーの固形分濃度

が1重量%程度であったのに比べて、上記した本発明の微細フィブリル化セルロース製造工程におけるバルブスラリー固形分濃度はかなり高濃度であるということができ、その結果、能率のよい微細化処理が可能となる。

【0032】本発明ではこのようにして砥粒板擦り合せ装置により得られた微細フィブリル化セルロースを、高圧ホモジナイザーを使用してさらに超微細化する。高圧ホモジナイザーによる超微細化は、微細フィブリル化セルロースの懸濁液を高圧で圧送して小径のオリフィスに通過させ、次にこれを衝突させて急速に減速することにより、微細フィブリル化セルロースにせん断力を与えることで達成される。かような超微細化処理工程を繰り返すことによって安定な超微細フィブリル化セルロースの懸濁液が得られる。本発明の超微細化処理工程においては、上記の原理に基づく装置であればあらゆるもののが使用できる。例えば「ナノマイザー」(ナノマイザー(株)製造)や「マイクロフルイダイザー」(マイクロフルイディックス(株)製造)の商品名で販売されている装置がその例である。

【0033】図4は超微細化処理工程で使用される高圧ホモジナイザーの一例を示す概念図である。フロントディスク21とリアディスク22からなる2枚のディスクが、円筒状の抑え部材23、24により外側から挟み込まれて密着した状態でセットされている。図4ではこれらのディスクや部材を互いに分離し、挟み込まれた状態では互いに密着しているフロントディスク21の内面とリアディスク22の内面が見えるようにして図示してある。各ディスクにはそれぞれ2つの貫通孔21a、21bと22a、22bが穿設され、さらに各ディスクの内面にはそれら2つの貫通孔を連結する溝21cと22cが刻設されている。溝の巾は貫通孔の径より細くしてあり、フロントディスク21の溝21cとリアディスク22の溝22cとが互いに90°ずれた形(十字型)になるように2枚のディスクは内向きにセットされる。

【0034】砥粒板擦り合せ装置で得られた微細フィブリル化セルロースの水懸濁液は、ポンプで加圧されて原料圧送管(図示せず)を介して数百kg/cm<sup>2</sup>以上の超高圧で高圧ホモジナイザーに圧送され、円筒状のフロント側抑え部材23を通ってフロントディスク21外面に達する。ここで原料はフロントディスクの2つの貫通孔21a、21bにより2分割されて加速されてディスク21を通過した後、溝21cとリアディスク22のフラットな内面とで形成されるオリフィスを同時に中心部へ向かってさらに加速されて流れ、中心部で互いに衝突することにより超微細化される。次いでこの流れは、90°ずれてセットされた、ディスク22の溝22cとフロントディスク21のフラットな内面とで形成されるオリフィスを流れ2手に分かれ、それぞれ貫通孔22a、22bを通過して円筒状のリア側抑え部材24から超微細フィブリル化セルロース懸濁液として排出され

50

る。

【0035】高圧ホモジナイザーによる微細フィブリル化セルロースの超微細化と懸濁液の均質化の程度は、高圧ホモジナイザーへ圧送する圧力と高圧ホモジナイザーに通過させる回数に依存する。圧送圧力は500～2000kg/cm<sup>2</sup>の範囲で行なうことが超微細化処理に適するが、生産性を考慮すると1000～2000kg/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

【0036】上記したとき叩解装置によるバルブの予備叩解工程、砥粒板擦り合せ装置による微細フィブリル化セルロース製造工程、および高圧ホモジナイザーによる超微細化処理工程をこの順序で施すことによって、数平均纖維長が0.05～0.1mm、保水値が35.0%以上、纖維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、纖維の軸比が50以上である本発明の超微細フィブリル化セルロースが製造できる。これらの工程は連続して行ってもよく、あるいは個々の工程を独立して行なうこともできる。

【0037】なお、砥粒板擦り合せ装置を用いずに、高圧ホモジナイザーのみを用いて直接超微細フィブリル化セルロースを製造しようとする場合には、高圧ホモジナイザーに圧送する原料バルブスラリーの固形分濃度をオリフィスの目詰まりを防止するために1重量%以下の低濃度としなければならず、しかも高圧ホモジナイザーに通過させる回数を10回以上にしなければならず、その結果、製造コストが高くなつて、紙への添加薬品としての用途には使用することは不可能となる。

【0038】本発明で規定している数平均纖維長は、K A J A A N I社(フィンランド)製の纖維長分布測定機(FS-200)で測定したデータのうち、一定のバルブサスペンション中に存在する纖維の全長を積算した後、その本数で割った値を示す。積算本数の割合も、同様の測定機から得られる。通常の紙の原料であるLBK P、NBKP等は数平均纖維長でそれぞれ0.5mm、1mm程度の長さであり、叩解を進めることで発生するフィブリル化した纖維ですら数平均纖維長は、最小0.35mm程度の長さである。また、砥粒板擦り合せ装置を用いて製造される微細フィブリル化セルロースは、数平均纖維長が0.05～0.3mm、全本数に対する積算本数の95%以上が0.5mm以下である。これに対して本発明で製造される超微細フィブリル化セルロースは、数平均纖維長が0.05～0.1mm、全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、より一層微細化されているものである。

【0039】また、保水値はバルブの膨潤度の指標であり、膨潤纖維中に取り込まれて保持された水分と、纖維内および纖維間に存在する自由水とを、適当な遠心力により区別しうるという考えに基づき測定される値である。本発明で規定している保水値も同様の概念に基づき、JAPAN TAPPI No 26に指示されてい

る方法で測定した値であり、予め規定のフィルターに一定量の試料のマットを形成しておき、遠心分離機を用いて3000Gの遠心力で15分間脱水した後、保持されていた水の量を絶乾バルブ量で割ったときの値を示している。通常の未叩解のバルブでは90%前後、叩解したバルブでも200%程度の値しか示さない。また、砥粒板擦り合せ装置を用いて製造される微細フィブリル化セルロースの保水値は25.0%以上である。これに対して本発明で製造される超微細フィブリル化セルロースの保水値は35.0%以上であり、より高い下限値を有している。

【0040】纖維の軸比(纖維の長さ/幅)の測定は、光学顕微鏡と電子顕微鏡による直接観察から行った。本発明で製造される超微細フィブリル化セルロースは、纖維幅が1μm以下であり、一番短い纖維で50μm程度であるため、一番小さい軸比が50、すなわち軸比は50以上ということになる。かような軸比を有する本発明の超微細フィブリル化セルロースは、軸比の短い粉末状のものとは明確に区別することができる。

【0041】次に本発明の超微細フィブリル化セルロースの性質を利用した塗工紙の製造方法について述べる。本発明の超微細フィブリル化セルロースは、オンマシン即ち抄紙機の乾燥ゾーンで、サイズプレス装置やゲートロール塗工装置やビルプレード塗工装置等で塗工される塗料に添加したり、オフマシン塗工の塗料に添加することによって、塗料の塗工性を改善でき、またこの塗料を原紙の片面または両面に塗工して得られる塗工紙の諸物性、特に印刷適性を改善できる。

#### 【0042】オンマシン用塗料への利用例

1) 表面サイズ用塗料への添加：スチレン系樹脂、スチレン・アクリル系樹脂、スチレン・マレイン酸樹脂、アルキルケテンダイマー、澱粉、酸化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、カルボキシメチル化セルロース、カルボキシメチル化グーガム、リン酸化グーガム、酸化グーガム、ポリビニルアルコール、アリアクリルアミド等の周知の塗料に、超微細フィブリル化セルロースを通常0.1～10重量%添加し塗工する。

2) 軽量コート紙用塗料への添加：クレー、炭酸カルシウム、カオリン等の填料とバインダーを主成分とする周知の塗料に、超微細フィブリル化セルロースを通常0.1～10重量%添加し塗工する。

#### 【0043】オフマシン用塗料への利用例

コート紙やアート紙の塗料への添加：クレー、炭酸カルシウム、カオリン等の填料とバインダーを主成分とする周知の塗料に、超微細フィブリル化セルロースを通常0.1～10重量%添加し塗工する。

【0044】超微細フィブリル化セルロースをこれらの塗料に添加することで塗料の塗工性を改善でき、また得られた塗工紙の諸物性、特に印刷適性を改善できるのは、以下に述べる理由によるものと思われる。すなわち

本発明の超微細フィブリル化セルロースは保水値が350%以上あり保水性が良好であり、さらにチクソトロビックな性質を持つため塗料の塗工性を改善できる。また超微細フィブリル化セルロースの全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であるため、異物感なく均一な塗工面が得られ、さらに軸比が50以上であるのでバルキーな塗工面が得られ、印刷適性、特にインキの吸収性を向上する。

【0045】さらに本発明の超微細フィブリル化セルロースの性質を染色紙の製造に利用することができる。この染色紙の製造方法としては本発明者らが特願平6-118833号で提案した方法をそのまま利用できる。すなわち超微細フィブリル化セルロースに染顔料を担持せしめた染顔料キャリヤーを、製紙用バルブの紙料に添加、混合して抄紙すればよく、染顔料キャリヤーの製紙用バルブへの吸着によって染色がなされることになる。

【0046】紙料に対する染顔料キャリヤーの添加量には特に制限はなく、得られる染色紙に要求される染色の濃さなどにより適宜調節すればよいが、一般的には全製紙原料の固形分に対して0.01~10重量%の範囲で染顔料キャリヤーを添加することが好ましい。超微細フィブリル化セルロースに染顔料を担持させて染顔料キャリヤーを調製するには、通常0.5~6重量%程度の超微細フィブリル化セルロースを含む水懸濁液に、染顔料の水溶液または水懸濁液を添加して均一に攪拌する。染顔料としては、従来から染色紙の製造に使用されている染顔料が同様に使用できる。染料としては、例えば塩基性染料、酸性染料、直接染料、蛍光染料、分散染料、反応性染料などが用いられる。顔料もその種類に制限はなく、金属の酸化物あるいは硫化物を主成分とする無機顔料や、通常レーキといわれている溶解した染料に沈殿剤を加えて不溶性にした有機顔料などが広く使用できる。

【0047】通常の微細フィブリル化セルロースは叩解の進んでいないバルブと比較すると濃く染まる傾向があるため、微細フィブリル化セルロースからなる染顔料キャリヤー中に一定以上の纖維長のものが存在すると、それが紙中に抄き込まれたときに目に見えてしまうことになり染色ムラの原因になる。これに対して本発明の超微細フィブリル化セルロースからなる染顔料キャリヤーは、目で確認できないほど細かいため染色ムラとして判断できなくなる訳である。また、染顔料キャリヤーの分散性も重要であり、1次纖維がいくら細かくても2次凝集を起こしてしまえば、結局は大きな纖維のように見えてしまう。本発明者らがこの点を検討した結果、染顔料キャリヤーが目で完全に判断できないためには、超微細フィブリル化セルロースの数平均纖維長が0.05~0.1mm、纖維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であることが必要であることを確認した。また、染顔料キャリヤーの分散性には微細フィブリル化セルロースの保水値が大きく関係する。本発明

の超微細フィブリル化セルロースは保水値が350%以上と充分大きいことで染顔料キャリヤーが沈降および凝集しにくくなり、抄紙機のワイヤ上で地合を均一に形成できる効果に優れる。

【0048】さらに、染顔料キャリヤーが紙中に保持されるためには、これが纖維状をしていることが重要であり、軸比が50以上である必要がある。このような条件を満足する本発明の超微細フィブリル化セルロースを染色紙に利用することで、染顔料歩留りを高め、均一に染色することができるわけである。染顔料の歩留りは、超微細フィブリル化セルロースの染顔料吸着能力とも関係し、超微細フィブリル化セルロースの保水値が350%以上であることによって染顔料吸着性が著しく向上することも本発明者らは確認した。

【0049】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例および比較例に示した部、%は絶乾重量部、絶乾重量%を示し、いずれも絶乾重量を基準とするものである。

#### 20 【0050】実施例1

NB K Pを原料とし、ビーターで300ml C S Fまで予め叩解して固形分濃度5%のバルブスラリーを調製した。これを図1~図3に図示したような砥粒板擦り合せ装置（商品名「スーパーグラインデル」、増幸産業（株）製造。砥粒の粒度：46番。回転砥粒板の回転数：1800r p m。砥粒板クリアランス：20μm。ホッパー容量：30リットル）を用いて微細化を行った。砥粒板擦り合せ部から排出される処理済バルブスラリーは、連続的にホッパーへ再循環し、微細化処理時間を合計30分間として微細フィブリル化セルロースを得た。次いで、微細フィブリル化セルロースの水懸濁液の固形分濃度を3%に調整した後、図4に示したような2枚のディスクを備えた高圧ホモジナイザー（商品名「ナノマイザー」、ナノマイザー（株）製造）に圧送圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で圧送して超微細化する処理を5回繰り返すことによって超微細フィブリル化セルロースを得た。得られた超微細フィブリル化セルロースの特性を評価した結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例2

40 原料をL B K Pとしたこと以外は、実施例1と同様の手順によって超微細フィブリル化セルロースを得た。得られた超微細フィブリル化セルロースの特性を評価した結果を表1に示す。

#### 【0052】比較例1

実施例1におけるビーターによる予備叩解処理および砥粒板擦り合せ装置による微細化処理によって得られた微細フィブリル化セルロースの特性を評価した結果を表1に示す。

#### 【0053】比較例2

実施例2におけるビーターによる予備叩解処理および砥

粒板擦り合せ装置による微細化処理によって得られた微細フィブリル化セルロースの特性を評価した結果を表1に示す。

**【0054】比較例3**

市販の微細フィブリル化セルロース（商品名「セリッシュュKY-100S」、ダイセル化学工業（株）製造）の\*

【表1】

評価項目	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
数平均繊維長 (mm)	0.07	0.06	0.46	0.22	0.13	0.04
0.25mm以下の積算本数割合 (%)	96	97	52	63	72	98
保水値 (%)	370	420	280	310	360	460
軸比	50 ~ 300	50 ~ 150	100 ~ 1000	100 ~ 1000	100 ~ 1000	5 ~ 15

**【0057】**表1の実施例1と2から、砥粒板擦り合せ装置と高圧ホモジナイザーの2つの装置を順に使用することにより、数平均繊維長が0.05~0.1mm、保水値が35.0%以上、繊維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、繊維の軸比が50以上である超微細フィブリル化セルロースを効率よく製造できることがわかる。また比較例1と2のように砥粒板擦り合せ装置のみを用いて得られた微細フィブリル化セルロース、さらには比較例3の市販の微細フィブリル化セルロースや比較例4の市販の微粉体セルロースは、上記の超微細フィブリル化セルロースのもつ特性の全てを備えることはできない。

**【0058】実施例3**

実施例1で得られた超微細フィブリル化セルロースの水懸濁液に、赤色の直接染料（C. I. Direct Red 23）を超微細フィブリル化セルロースに対し20%添加混合して、染料を担持せしめた赤色の染料キャリヤーを調製した。製紙用バルブとして未印解のLB KPを使用して調成した紙料の固形分9.5部に対して、上記で調製した染料キャリヤーを5部、硫酸アルミニウムを4部添加し、通常の手抄き法で60g/m<sup>2</sup>の染色紙を得た。

**【0059】実施例4**

実施例2で得られた超微細フィブリル化セルロースを使用したこと以外は、実施例3と同じ手順で染色紙を得た。

**【0060】比較例5**

超微細フィブリル化セルロースに代えて、比較例1で得

\* 特性を評価した結果を表1に示す。

**【0055】比較例4**

市販の微粉体セルロース（商品名「セオラスクリーム」、旭化成工業（株）製造）の特性を評価した結果を表1に示す。

**【0056】**

られた微細フィブリル化セルロースを使用したこと以外は、実施例3とて同じ手順で染色紙を得た。

**【0061】比較例6**

超微細フィブリル化セルロースに代えて、比較例2で得られた微細フィブリル化セルロースを使用したこと以外は、実施例3と同じ手順で染色紙を得た。

**【0062】比較例7**

超微細フィブリル化セルロースに代えて、市販の微細フィブリル化セルロース「セリッシュュKY-100S」を使用したこと以外は、実施例3と同じ手順で染色紙を得た。

**【0063】比較例8**

超微細フィブリル化セルロースに代えて、市販の微粉化セルロース「セオラスクリーム」を使用したこと以外は、実施例3と同じ手順で染色紙を得た。

**【0064】**実施例3と4、および比較例5~8で得られた染色紙の染色性、染料歩留まりおよびムラ染めの程度を下記の方法により評価した結果を表2に示す。

40 · 染色性: JIS Z 8130に規定されたL\*、a\*、b\*の値である。赤色の染料を使用しているため、L\*が小さく、a\*が大きくなると色が濃くなっていることになる。

· 染料歩留まり (%): 抄紙時の脱水廃液の吸光度を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線から濃度に換算し、 $100 - (脱水廃液の染料濃度) / (添加した染料濃度) \times 100$ から求めた。

· ムラ染めの程度: 目視により評価した。

**【0065】**

評価項目	実施例		比較例			
	3	4	5	6	7	8
l *	56.7	56.9	58.7	58.4	57.0	59.7
a *	41.6	41.9	40.9	41.1	41.9	43.5
b *	16.2	16.1	15.8	15.6	15.9	13.7
染料歩留まり (%)	92.5	93.6	85.4	87.6	90.3	78.7
ムラ染めの程度	均一	均一	ムラ大	ムラ大	ムラ小	均一

【0066】表2からわかるように、本発明の超微細フィブリル化セルロースによる染顔料キャリヤーを用いた染色紙は、染料の歩留りが高く、抄造したシートの色も濃くなることが確認できる。さらに、染色に際して最も大きな問題となるムラ染めもなくすことができ、本発明の超微細フィブリル化セルロース程度の大きさにすることで染顔料キャリヤーが目で確認できないことがわかった。

#### 【0067】実施例5

クレー90部、炭酸カルシウム10部に分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム0.3部を添加し、固形分濃度50%としてインペラーで均一に分散させた後、この分散液に酸化澱粉5部およびS Bラテックス12部を添加し、さらに実施例1で得られた超微細フィブリル化セルロースを3部添加して、固形分濃度3.5%の塗料を得た。この塗料を#12のワイヤーバーで坪量80g/m<sup>2</sup>の原紙に塗工し、印刷用塗工紙を得た。

#### 【0068】実施例6

実施例2で得られた超微細フィブリル化セルロースを使用したこと以外は、実施例5と同様の手順で印刷用塗工紙を得た。

#### 【0069】比較例9

超微細フィブリル化セルロースを添加しないこと以外は、実施例5と同様の手順で印刷用塗工紙を得た。

#### 【0070】比較例10

超微細フィブリル化セルロースに代えて、市販の微粉化セルロース「セオラスクリーム」を使用したこと以外は、実施例5と同様の手順で印刷用塗工紙を得た。

【0071】実施例5と6、および比較例9と10で得られた塗料の粘度(cps, 20°C)、塗工時のスジ引き、塗工面の均一性、塗工面の平滑性、および印刷適性(ドライダウン、発色性、ドットゲイン)を評価した結果を表3に示す。各特性の評価は以下の方法により行った。

・塗工時のスジ引き：塗工時、異物等の存在によりスジ

を引く現象が発生するかしないかを目視評価した。  
・塗工面の均一性：塗工後、塗料やバインダー、超微細フィブリル化セルロース等の偏在で塗工面にムラの発生があるかどうかを目視評価した。

・塗工面の平滑性：塗工後の面状態を感触で評価した。

【0072】・ドライダウン：R I印刷テスター(明製作所社製)で青インキ(商品名“TKハイプラス藍MZ”、東洋インキ社製)をインキの盛り量1.0gで印刷し、その印刷面のインキ発色濃度を印刷直後および3日後の両方についてマクベス濃度計(CRD-914型、マクベス社製)で測定した。この時の発色濃度の減少量によって以下のようない定基準で評価した。◎：0.10以下、○：0.11～0.20、△：0.21～0.29、×：0.30以上。

【0073】・発色性：R I印刷テスター(明製作所社製)で青インキ(商品名“TKハイプラス藍MZ”)をインキの盛り量1.0gで印刷し、その印刷面のインキ発色濃度を3日後にマクベス濃度計(CRD-914型)で測定した。この時の発色濃度を以下のようない定基準で評価した。◎：1.60以上、○：1.50～1.59、△：1.40～1.49、×：1.40未満。

【0074】・ドットゲイン：オフセット印刷機(2色機、R 202-O B型、ローランド社製)で墨インキ(商品名“Graf-G”、大日本インキ工業社製)を1色印刷し、網点面積率40%の部分をマクベス濃度計(CRD-914型)を用いて網点変化率を測定し、以下のようない定基準で評価した。◎：2%以内、○：2～3.9%、△：4～5.9%、×：6%以上。

#### 【0075】

【表3】

評価項目	実施例		比較例	
	5	6	9	10
塗料粘度 (cps)	650	720	420	1500
塗工時のスジ引き	なし	なし	なし	あり
塗工面の均一性	均一	均一	均一	ムラ大
塗工面の平滑性	平滑	平滑	平滑	凹凸大
印刷適性	ドライダウン	◎	△	×
	発色性	◎	◎	△
	ドットゲイン	○	◎	△

【0076】表3に示したように、本発明の超微細フィブリル化セルロースを塗料に添加した場合、印刷適性などに効果をあらわす3部の添加で、塗料粘度が塗工するための最適な値になることを確認し、これによって塗工時のスジ引き、平滑性が改善されることがわかった。これに対して市販の微粉末状の微細化セルロースを添加した場合には、塗料粘度が高くなり過ぎて、塗工時のスジ引き、平滑性が劣り、印刷適性も低下した。なお、比較例1、2、3の微細フィブリル化セルロースを塗料に3部添加した場合には、本発明の超微細フィブリル化セルロースに比較して数平均纖維長が長いため異物感が生じ、塗工が不可能となった。また、印刷適性については、超微細フィブリル化セルロースを使用した場合は、超微細フィブリル化セルロースを利用しない場合（比較例9）および市販のものを使用した場合（比較例10）の両方と比較して、印刷時のドライダウン、発色性、ドットゲインなどが改善されることを確認した。

## 【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明の超微細フィブリル化セルロースは、染色紙の製造に利用したとき染料の歩留りを向上させ、均一に染色できるという利点を\*

\*有する。さらに、塗工紙の製造に用いる塗工用の塗料に利用したときは、塗工適性を改善し、均一で平滑な塗工が可能となり、この塗工紙を印刷用に使用したときは、塗工層がバルキーであるためドライダウン、発色性、ドットゲインなどの印刷適性が向上するという顕著な効果を有する。

【0078】さらに、本発明の超微細フィブリル化セルロースを製造するに際しては、予備叩解したバルブを砥粒板擦り合わせ装置を用いて微細化して得た超微細フィブリル化セルロースを、さらに高圧ホモジナイザーを用いて超微細化処理することによって、数平均纖維長が0.05~0.1mm、保水値が350%以上、纖維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下であり、纖維の軸比が50以上という超微細で纖維長分布が均一な超微細フィブリル化セルロースを、高濃度のスラリー状態で効率よく製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超微細フィブリル化セルロースの製造に使用する砥粒板擦り合わせ装置の一例を示す斜視図である。

【図2】図1の装置の断面図である。

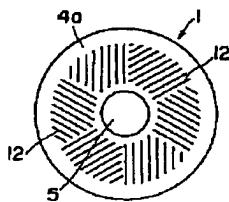
【図3】図1の装置に使用される砥粒板の一例を示す平面図である。

【図4】本発明の超微細フィブリル化セルロースの製造に使用する高圧ホモジナイザーの一例を示す概念図である。

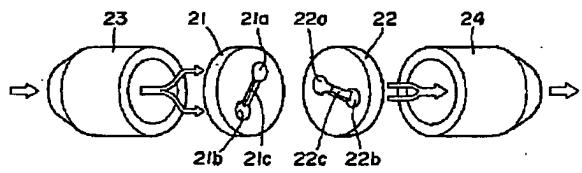
## 【符号の説明】

- 1：固定砥粒板
- 2：回転砥粒板
- 3：摩擦室
- 4：擦り合わせ部
- 6：ホッパー
- 9：駆動モーター
- 12：送り溝
- 21：フロントディスク
- 22：リアディスク
- 21a, 21b, 22a, 22b：貫通孔
- 21c, 22c：溝
- 23, 24：円筒状抑え部材

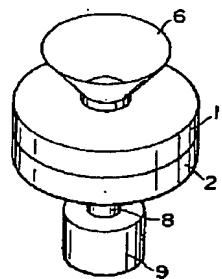
【図3】



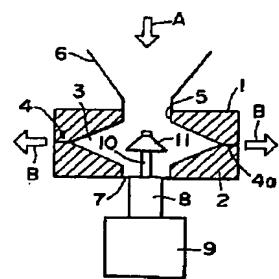
【図4】



[図1]



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)